

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003年8月14日 (14.08.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/066539 A1

(51) 国際特許分類: C03C 3/085, 3/095, 3/11, 3/112, C03B 5/225 (JP). 加藤 光夫 (KATO,Mitsuo) [JP/JP]; 〒520-8639 滋賀県 大津市 晴嵐2丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/01185 (74) 代理人: 江原 省吾, 外 (EHARA,Syogo et al.); 〒550-0002 大阪府 大阪市 西区江戸堀1丁目15番26号 江原特許事務所 Osaka (JP).

(22) 国際出願日: 2003年2月5日 (05.02.2003) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) 国際出願の言語: 日本語 (84) 指定国 (広域): ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ: 特願2002-28134 2002年2月5日 (05.02.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本電気硝子株式会社 (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒520-8639 滋賀県 大津市 晴嵐2丁目7番1号 Shiga (JP).

(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高木 雅隆 (TAKAGI,Masataka) [JP/JP]; 〒520-8639 滋賀県 大津市 晴嵐2丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP). 吉田 紀之 (YOSHIDA,Noriyuki) [JP/JP]; 〒520-8639 滋賀県 大津市 晴嵐2丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP). 高橋 八郎 (TAKAHASHI,Hachiro) [JP/JP]; 〒520-8639 滋賀県 大津市 晴嵐2丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP). 青木 重明 (AOKI,Shigeaki) [JP/JP]; 〒520-8639 滋賀県 大津市 晴嵐2丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP).

添付公開書類:  
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: GLASS COMPOSITION

(54) 発明の名称: ガラス組成物

(57) Abstract: A glass composition comprising, as a main constituent, multi-component oxides produced by fusing glass raw materials, wherein at least one component selected from among helium and neon is contained in an amount of 0.01 to 2  $\mu$ L/g (0 °C, 1 atm).

(57) 要約:

本発明のガラス組成物は、ガラス原料を溶融して製造される、多成分の酸化物を主成分とするガラス組成物であって、ヘリウム及びネオンの中から選択される少なくとも一種の成分を0.01~2  $\mu$ L/g (0 °C, 1 atm) 含有するものである。

WO 03/066539 A1

## 明細書

## ガラス組成物

## 発明の背景

本発明はガラス組成物に関し、特にガラス中の溶存ガスを低減することによってガラス製品中の泡欠陥を減じてガラス製品の均質性を向上させることができるガラス組成物に関するものである。

ガラス製品の製造において、長年に渡り取り組まれてきた課題の中で重要なもののとして、ガラス製品中の欠陥となるガラス中の残存泡を完全になくし、極めて均質なガラスの生産を実現するというものがある。この課題を達成するため、これまで種々の発明がなされてきたが、産業界、消費者が求める高品位のガラスを安価に安定生産供給するという前提条件を満足し、しかもガラス製造業者にとっても容易な方法は、未だ見いだされていない。

また、ガラス製品を製造する方法としては、気相反応による方法やゾルゲル法のように固体から生成する方法も認知されているが、一般にガラス製品を大量に製造する工業的な製造方法として、ガラス原料として無機化合物を主原料とし、高温溶融することでガラス製品を製造する方法が最も多く採用されている。この溶融による製造方法において、溶融ガラスから泡を除去する手段は化学的方法と物理的方法とに大別され、前者の代表的な方法としてガラス原料中に清澄剤を添加する方法があり、後者の代表的な方法として溶融ガラスの減圧・真空脱気による方法などがある。

特に前者については、近年多種多様なガラス製品が供給されている中で、清澄剤をガラス原料中に微量添加することにより、ガラス原料を高温加熱して溶融ガラス中で酸化還元反応によって発泡させて、溶融時に発生する炭酸ガス、原料巻き込み泡、ガラス溶融時に混入する窒素などを浮上させて除去する方法が一般に行なわれてきた。この方法の特徴は、ガラス溶融温度、溶融ガラス流れの管理とガラス原料中の清澄剤の偏析に注意する必要があるものの、安定した清澄効果をもつ清澄剤を選択できれば、比較的容易に継続して大量生産を行えるという点に

あり、このような溶融方法による生産に適した清澄方法を採用した事例は、これまで多数存在する。

その中で、特に頻繁に採用されたのは、微量添加で必要充分な清澄効果を有する砒素をガラス中に酸化物として添加することであったが、砒素を添加する事に対して、環境の点で問題指摘の声が高くなつた。このため、清澄剤として砒素の採用をやめるか、あるいは、その添加量を減少させるために、別の清澄剤を選択するという事が急務となり、これまで提案されてきた他の清澄剤の見直し、新たな清澄剤化合物の開発等が多数行なわれてきた。その中で、他の清澄剤として、アンチモン、塩素、硝石等の多数の物質が検討されたが、特に高温溶融を必要とする酸化物ガラスにあっては、砒素を越える清澄効果を有する清澄剤が見出されているとは言い難い。このため、砒素に代替する清澄剤の清澄効果を助けるための操炉条件を検討し、さらに、複数の清澄剤を組み合わせ、炉内温度を上昇させる等、問題点の改善に各種の対応が計られてきた。しかし、このような継続的な取り組みにもかかわらず、多種のガラス組成物に適用される安価な方法で、安定した高い清澄効果が確実に達成される方法は未だ見出されていない。

一方、物理的な方法としては、溶融温度上昇によるガラス粘性の低下、遠心分離法、炉内ガラス流体の流れコントロール、攪拌方法、気体吹き込み法、音波・超音波法、減圧法、溶融雰囲気の制御、あるいは、これらを組み合わせた方法などある。例えば、溶融ガラスについて、減圧によってガラス中の気泡を強制的に清澄する方法についても、幾つかの発明が行なわれている。下記の特許文献1、特許文献2では、減圧脱泡装置をガラス溶融炉の溶融槽と作業槽の間に配設することが提案されている。しかし、これらの方法は化学的な方法ほど容易ではなく、しかも化学的な方法ほどの成果が得られない手段であったり、非常に高額の設備投資が必要であったり、使用できるガラス組成が限定される等の障害もあるため、ガラスを均質化する一般的な方法として広く利用されるには到っていない。

また、溶融雰囲気に注目すれば、ガラス製造工程の一部で各種の気体を採用することが行なわれてきている。その中で、下記の特許文献3には、リボイルを防止する手段として、不活性ガス雰囲気で再溶融する旨の記載がある。また、下記の特許文献4には、石英ガラス管母材の緻密化工程で水素ガスやヘリウムガス

の利用についての記載がある。そして、下記の特許文献5には、乾燥ガスとして、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、希ガスから選ばれたガスをバーリングすることでガラス中の水分量を低減する記載がある。

さらに、下記の特許文献6には、ヘリウムを塩化ナトリウムと共に使用することによって、溶融ガラスの清澄の際に補助的な効果を実現できることのが、実験室程度の非常に小量の溶融ガラスに対してヘリウムを作用させることによって、その効果の確認が可能であったことが提示されている。

特許文献1：特開平11-130442号公報（第2-7頁、第1-2図）

特許文献2：特開平11-130444号公報（第2-7頁、第1図）

特許文献3：特開平06-329422号公報（第2-4頁）

特許文献4：特開平09-301726号公報（第2-4頁、第1図）

特許文献5：特開平07-172862号公報（第2-8頁、第1-7図）

特許文献6：米国特許第3,622,296号公報

特許文献1、特許文献2のように、減圧条件下で溶融ガラスを清澄することも一つの対応策として認められるものではあるが、そのためには、細部に渡る製造設備上の改造が必要となり、高価な設備の導入が必要となる場合もあり、大量生産を必要とするガラス製品を安価に製造するという点で支障がある。

また、特許文献3、特許文献4のように、溶融雰囲気として不活性ガスを採用することは、特定のガラス組成物に対して実現されたことはあるものの、酸素から溶融ガラスを遮断するための手段であり、含水量を調整するためである。特許文献3、特許文献4の何れにおいても、不活性ガスのガラス中の含有量やガラス溶融中の清澄作用については考察されていない。

一方、特許文献6は清澄方法として初めてヘリウムガスに着目したもので、溶融ガラスの清澄方法としては画期的なものであった。しかしながら、この方法は、特定のガラス組成物に対して行う補助的なものであるという考えに基づくものであり、また、より広範囲な応用と他品種のガラス材質への適用等は全く想定していない。このため、この方法の追従者は現れることはなく、広く利用されている多成分系酸化物ガラスへの適用や新たな改良発明もなされることはなかった。

## 発明の要約

本発明は、多成分系酸化物ガラスの溶融における清澄の課題を抜本的に解決することが可能となる新規なガラス組成物を提供することをその目的とするものである。

本発明者らは、従来行なわれてきた多成分系酸化物ガラスの溶融における清澄を研究する中で、高温溶融によって製造される多種多様な多成分系酸化物ガラス製品にヘリウム及び／又はネオンを含有させることにより、種々の用途に適用可能な最適なガラス組成物を発明した。

すなわち、本発明に係るガラス組成物は、ガラス原料を溶融して製造される、多成分の酸化物を主成分とするガラス組成物であって、ヘリウム及びネオンから選択される少なくとも一種の成分を  $0.01 \sim 2 \mu\text{L}$  (マイクロリットル) / g ( $0^\circ\text{C}$ 、 $1 \text{ atm}$ ) 含有することを特徴とするものである。

本発明者らは、多成分系酸化物の溶融ガラスに清澄効果をもたらす成分として、不活性ガス成分であるヘリウムやネオンを溶融ガラス中に所定量含有させることによって、溶融ガラス中の気泡を完全に除去することが可能であり、あるいは、著しく減少させることができ、高い清澄効果の認められることを見出した。

溶融ガラス中で、一般に各元素は弱い結合力をもつ網目状態となり、高温であるほど、それぞれの元素位置は相対的に高速に伸縮振動、回転振動、偏角振動を伴った不規則な位置変動を激しく行っている。しかしながら、後述するように、ヘリウムやネオンは原子構造における電子配列が閉殻構造のため非常に反応性が低く、かつ、その大きさが小さい。従って、ヘリウムやネオンは溶融ガラスを構成する各種元素と結合し難く、また、上記の振動する網目の空隙を経路として通過していくのに充分な小ささであることから、周囲の元素に影響されることなく溶融ガラス中を容易に拡散していくことが可能である。

従って、溶融ガラスにヘリウム及び／又はネオンを含有させるために、溶融ガラスをヘリウム及び／又はネオンガスと接触させると、ヘリウムやネオンのガスはヘンリーの法則に従い、溶融ガラス中へ所定のガス分圧に達するまで迅速に拡散していくことになる。一方、溶融ガラス中に存在する酸素、炭酸ガス、水蒸気

、亜硫酸ガス、ハロゲン等は、その相対的な拡散移動速度が、ヘリウムやネオンより遅いため、ヘリウムやネオンガスが溶融ガラス中に拡散してくる速度に等しい速度で溶融ガラスから放出されず、溶融ガラス中の総ガス分圧が高くなる。

このような酸素、炭酸ガス、水蒸気、亜硫酸ガス、ハロゲン等はガラス原料の化学反応等によって発生したものであるが、清澄剤の存在しない状況下では、ヘリウムやネオンの拡散によって、結果的に溶融ガラス中におけるガス分圧の総計が外気圧、例えば大気中では1気圧を越える状態となる。この高圧状態下では、ヘリウムやネオンは次のように作用することになる。すなわち、溶融ガラス中に溶解する酸素や炭酸ガス、水蒸気等のガス量はガラス中における分圧として表されるが、このガス分圧の総計が外気圧である1気圧を越えると、これら酸素、炭酸ガス、水蒸気、亜硫酸ガス、ハロゲン等のガスはガラス中に溶存状態を維持し続けることが不安定となって、周囲に存在する微細な泡へ拡散していく。その結果、溶融ガラス中の泡径は膨張し、浮上速度を増してガラス表面にて消失することで、溶融ガラス中に存在する微細な泡欠陥は除かれていく。

また、溶融ガラス中に原料として添加された清澄剤が含まれている場合には、溶融ガラス中の酸素ガス量、即ち、酸素ガス分圧は清澄剤と平衡関係が維持されている。ここで、前述したように、ヘリウムやネオンの作用によって、平衡関係にある酸素ガスが微細な泡へ拡散していくと、清澄剤によって溶融ガラス中に成立していた分圧平衡が乱れることとなる。そのため、清澄剤の分解が促進され、酸素ガスの供給が誘起される。その結果、ヘリウムやネオンを溶融ガラス中に含有させることにより、酸化物ガラスにおいて最も有効な清澄ガスである、清澄剤に起因する酸素を溶融ガラス中に効率よく放出させることができる。

以上のように、ヘリウムやネオンを溶融ガラスに含ませることによる2つの過程、すなわち、①総ガス分圧を高めることによって、溶融ガラス中の高蒸気圧を有する成分の溶融ガラスからの放出に必要となる圧力状態を現出させることを可能とし、②ガラス中で、酸素等の蒸気圧の高い成分に気相として泡を形成させ、あるいは、泡の膨張を促進させ、それに伴って、溶融ガラスに原料として添加されている清澄剤の分解を一層促進させることは、高温状態に保持された本発明の組成を有する溶融ガラスを均質化する過程において、確実に実現できるものであ

る。

そして、本発明で使用するヘリウム、ネオンについては、何れも不活性ガス、希ガスと称する分類がなされることもあり、これらは安定な閉殻構造を有するため、単原子分子として存在する。ヘリウムは、希ガス元素の中でも最も軽い元素であり、構造的にも大きさが非常に小さく、Van der Waals力による引力が非常に小さく、絶対零度でも常圧では固体化することができなく液体を呈する。また、ネオンは、希ガス元素の中ではヘリウムに次いでその大きさが小さく、ヘリウム同様、単原子分子で安定構造をとる。このため、高温溶融して製造され、冷却されたガラス物品中では、ヘリウム、ネオンとともに、他の構成成分によって構築されたガラス網目構造の空孔に捕捉された状態で存在する。

ヘリウムやネオンは、何れもガラス構造の網目形成には関与しないが、単独あるいは含量でガラス中に  $0.01 \mu\text{L/g}$  以上含有することで溶融ガラスに清澄効果を与え、均質なガラスとすることが。含有量が  $0.01 \mu\text{L/g}$  より少ないと、充分な清澄効果を与えることができない。確実な清澄効果を与えるためには、含有量を  $0.06 \mu\text{L/g}$  以上とするのが好ましい。より好ましくは、含有量を  $0.1 \mu\text{L/g}$  以上とするのがよい。これにより、ガラス中に含有するガス化可能な成分の含有量が多い様な過酷な条件下でも、充分な清澄効果を実現することができる。一方、 $2 \mu\text{L/g}$  を越える含有量では、ガラス組成物を再加熱すると、いわゆるリボイルと呼ばれる再発泡が生じるため好ましくない。また、ガラス組成物、加熱条件によっても違いはあるものの、よりリボイルしにくい含有量の上限値は  $1.5 \mu\text{L/g}$  ( $1.5 \mu\text{L/g}$  以下) である。また、ヘリウムやネオン以外の清澄剤が共存するガラス組成物の場合は、リボイルがより発生しやすくなるため、含有量の上限値を  $1.0 \mu\text{L/g}$  ( $1.0 \mu\text{L/g}$  以下) とするのが好ましい。

従って、ヘリウムやネオン以外の清澄剤が溶融ガラス中に共存しない場合には、より厳しい条件下でも清澄効果があり、かつ、リボイルしにくい、ヘリウム及び/又はネオンの好ましい含有量範囲は  $0.1 \mu\text{L/g} \sim 1.5 \mu\text{L/g}$  である。一方、ヘリウムやネオン以外の清澄剤が溶融ガラス中に共存する場合には、より厳しい条件下でも清澄効果があり、かつ、リボイルしにくい、ヘリウム及び/

又はネオンの好ましい含有量範囲は $0.1\text{ }\mu\text{L/g}\sim1.0\text{ }\mu\text{L/g}$ である。

また、一般に、ガラスの生成経路は、蒸着などを利用する気相からの生成、あるいは、ソルゲル法などによる固相からの生成もあるが、本発明は高温保持した溶融ガラスからの冷却によって生成するガラスを対象とするものである。そして、ガラス原料を溶融するためのエネルギーの付与は、固体、液体、気体燃料の燃焼を利用してもよいし、電気、赤外線等の電磁放射線、他の高温媒体からの輻射、伝導熱を利用してもよい。

本発明において、ガラス原料を溶融して製造することは、溶融前の先駆物質としてガラス原料が存在し、そのガラス原料は、一旦高温に加熱することで、冷却した後にいわゆる過冷却液体としてガラス化する物質であり、しかも、多成分系酸化物を主成分とする生成物として固化してガラス組成物となるものである。冷却手順、冷却条件の如何によって、表面、界面などの存在により表面及び内部に結晶相が生成しても、ガラス相が共存するようになるものであれば、本発明を妨げるものではない。

すなわち、本発明のガラス原料としては、例えば、無機物である酸化物、炭酸塩、磷酸塩、塩化物、各種ガラスなどの単独あるいは混合物、化合物を主要成分とし、さらに必要に応じて、有機添加物、金属添加物などの単独あるいは混合物、化合物を添加物として添加したものを用いることができる。また、ガラス原料の出所に由来する区分で表せば、天然産出物、人工合成物、人工精製物などの何れを使用しても、多成分系酸化物を主成分とするガラス組成物になるものであれば支障がない。また、種々製法により ppm、ppb オーダーの不純物を除去して非常に高純度化した工業生産物を本発明のガラス原料として採用することも可能である。さらに、鉱工業、化学工業により生産・精製され、利用されている一般のガラス製造用原料を本発明のガラス組成物の原料として使用できることは言うまでもない。

ここで、本発明における「多成分の酸化物を主成分とするガラス組成物」とは、2種類以上の酸化物を含み、かつ、その2種類以上の酸化物についての質量%表記の合量が、50質量%以上であるガラス組成物の意味である。例えば、单一の組成を有するガラス組成物中に不純物として複数の酸化物成分が混入する場合

は、本発明における「多成分の酸化物を主成分とするガラス組成物」には該当しない。より具体的には、例えば質量%で9.9%近い含有率を有する单一成分のガラス組成物中に、複数の酸化物成分が小数点以下二桁台、例えば0.09質量%以下で含有されている場合は、本発明における「多成分の酸化物を主成分とするガラス組成物」には該当しない。

また、ガラス原料の溶融は、通常は、容器にガラス原料をまとめて保持することで、高温加熱する際に複数の原料が分離することを防止しながら溶融するものであるが、必要に応じて気流圧、電磁力などの外的な力を原料に作用させ、浮遊させて溶融することも可能である。また、容器としての機能はなくとも、原料を保持して高温に維持する機能を有する媒体であれば、ガラス原料の溶融に用いることができる。従って、この媒体は必ずしも固体である必要性はなく、単独あるいは複数の成分が共融する液体金属のような液体であっても支障はない。

溶融のために容器を用いる場合、なるべく溶融するガラス原料と反応しにくい容器を選択するのが好ましいが、ある程度の不純物がガラス組成物中に混入しても差し支えない用途であるならば、金属、無機物を問わず、容器を構成する材料として使用することができる。また、宇宙空間あるいはその状態を模倣した重力が作用しない空間でガラス原料を捕捉するために容器を使用する場合、容器とガラスの濡れ性が良すぎるとガラスが器壁を越えて器外へあふれ出すため、この点も考慮する必要がある。そして、一般にガラス工業で利用されている、耐熱性を主要特性として有するいわゆる耐火物と呼称される工業材料は、その全てについて単独及び併用して採用することが可能である。

また、本発明のガラス組成物にヘリウムやネオンを添加する方法として、例えば、溶融前にガラス原料をヘリウムやネオンの雰囲気中に保持し、その状態を維持しながら徐々に温度を上昇させてガラス原料を溶融する方法を採用してもよいし、あるいは、ガラス原料が十分溶融した後にヘリウムやネオンと接触させることで、ヘリウムやネオンを溶融ガラス中に拡散させる方法を採用してもよい。また、ガラス原料中の特定の原料種に、ヘリウムやネオンを高濃度に含有する原料物質やガラスをカレットとして用いることで、ヘリウムやネオンのガラス組成物への添加を効率的に行うことも可能である。

また、ガラス周囲の雰囲気をヘリウムやネオンの雰囲気とすることで、溶融ガラス中にヘリウムやネオンを拡散させることは、ヘリウムやネオンの添加方法の中でも容易な方法であるが、それ以外にも、耐火性ノズルによって溶融ガラス中にヘリウムやネオンをバーリングする方法を採用してもよいし、あるいは、容器の構成材料に、ヘリウムやネオンが拡散できる程度の多孔性気孔を有する耐火性材料を採用し、微細なヘリウムやネオンの気泡を容器底から多数発生させることで効率的な拡散を実現することも可能である。さらに、容器中に浸漬した耐火物製ノズルの先端を上記の多孔性耐火物にすることで、安価で効率的なヘリウムやネオンの拡散状況を作り出すことも可能である。

また、本発明のガラス組成物は、上記の構成（請求項1に記載の構成）に加えて、清澄剤成分を質量百分率で0.001～3質量%含有するものであってよい。

本発明において、清澄剤とは、ガラス原料が高温加熱され、熱分解して溶融される際に蒸気圧が高く、気化して溶融体から分離し、その一部にはガラス原料が溶融する際にトラップされた原料間の溶融雰囲気ガス等をも含有する場合もあるものであって、一般に、ガラス中で泡として認知されるガス混合物を溶融ガラス中から放出して、溶融ガラスを均質な状態とする役割をもつ化学物質を意味している。ここで、具体的に溶融ガラス中で泡を形成するガスとは、CO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>、Ar及びその混合ガスなどであり、高温時はガラス溶融体からの蒸発・揮発物がガス成分として微量に含まれる場合もある。

上記のような清澄剤として、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの砒素系化合物、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、2MgO·Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、7MgO·Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、2ZnO·Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、7ZnO·Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、3CaO·Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、6CaO·Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、2SrO·Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、6SrO·Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、BaO·Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、4BaO·Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Li<sub>2</sub>O·Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、2Li<sub>2</sub>O·Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、K<sub>2</sub>O·Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、LaSbO<sub>4</sub>、SbNbO<sub>5</sub>、Sr(Ca<sub>0.33</sub>Sb<sub>0.67</sub>)O<sub>3</sub>、LiZnSbO<sub>4</sub>、Li<sub>1.5</sub>Ti<sub>1.0</sub>Sb<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub>、Ba<sub>2</sub>Al<sub>0.6</sub>Sb<sub>0.5</sub>O<sub>6</sub>、Ba<sub>2</sub>Ce<sub>0.75</sub>SbO<sub>6</sub>、ZrSbPO<sub>7</sub>、Ba(Sb<sub>0.5</sub>Sn<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>、LiSiSbO<sub>6</sub>、Li<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>SiO<sub>11</sub>などのアンチモン系化合物、SnO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>、BaOなどの酸化物、過酸化物、Na

$\text{NO}_3$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ などの硝酸塩、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{BaSO}_4$ などの硫酸塩、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{CaCl}_2$ などの塩化物、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ 、 $\text{LiF} \cdot \text{KF} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ 、 $\text{KF}$ などのフッ化物、 $\text{Al}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{C}$ などの金属・無機元素、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、ショ糖、グラニュー糖、コーンスターチ、木粉などの炭素含有化合物である有機化合物といった各種化合物、元素、混合物を用いることができる。

清澄剤成分の含有量は、その種類と使用されるガラス組成にもよるが、0.01質量%以上であると、ヘリウムやネオンと共に存することで、溶融ガラスに清澄効果が得られて好ましい。また、含有量が0.01質量%以上であると、この効果が顕著となりより好ましい。また、ヘリウムやネオンが拡散しにくいガラス組成物では、0.03質量%以上を含有させるのが好ましい。一方、含有量が3質量%を越えると、発生するガス量が多くなりすぎ、溶融ガラス中から泡を除くことが困難になる等の問題が発生する。また、再熱処理を行う等、発泡を防ぐための条件の厳しいガラス製品については、2.5質量%を含有量の上限とするのが好ましく、さらに厳しい環境で使用されるガラス製品に適用されるガラス組成物では、2.0質量%を含有量の上限とするのが好ましい。従って、清澄剤成分のより好ましい含有量の範囲は0.01～2.5質量%であり、場合によって、0.01～2質量%、0.03～2.5質量%、0.03～2質量%、0.01～3質量%、0.03～3質量%である。

また、清澄剤成分の添加方法については、特に限定されるものではなく、溶融原料成分として添加してもよいし、溶融したガラスに後から添加してもよい。また、ヘリウムやネオンの添加時に同時に添加することも可能である。さらに、溶融時の容器や溶融ガラス中に浸漬する耐熱性材料からの溶出成分として、上記成分を意図的にガラス中に添加することも可能である。また、清澄剤成分をヘリウムやネオンと交互に添加したり、清澄効果を確認しながら添加量を徐々に増減することで最適な添加量に調整することも可能である。

ヘリウム及び／又はネオンが上記の清澄剤成分と共に存する場合、ヘリウム及び／又はネオンの含有量は0.1～1.0  $\mu\text{L/g}$  とするのが好ましい。

また、本発明のガラス組成物は、上記の構成（請求項1に記載の構成）に加えて、清澄剤成分としてSO<sub>3</sub>、Cl、H<sub>2</sub>O、Sn、Sb、F、Asの中から選択される一種以上の成分を含有するものであってもよい。

ここで、清澄剤成分として規定しているSO<sub>3</sub>、Cl、H<sub>2</sub>O、Sn、Sb、F、Asは、前述した各種清澄剤の中でもヘリウム及び／又はネオンと共存することで、高い清澄効果を発揮するものであり、高温溶融によって熱分解、酸化還元反応などによって变成しても、その一部が冷却後のガラス組成物中に残留する成分である。

また、本発明のガラス組成物は、上記の構成（請求項1に記載の構成）に加えて、SbをSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として0.01～1.5質量%を含有するものであってもよい。

Sb（アンチモン）はガラス組成中で清澄剤として働く成分であるが、ヘリウム及び／又はネオンと共存することで高い清澄効果を発揮する。しかし、ガラス組成中の含有量がSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として0.01質量%より少なくなると、充分な効果が得られない。従って、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>としての含有量は0.01質量%以上とする。そして、より高い効果を得るためにには、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>としての含有量を0.1質量%以上とするのが好ましい。一方、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>としての含有量が1.5質量%を越えると、2次加工時の加熱処理によるリボイルが問題となるため、その含有量は1.5質量%以下にする必要がある。また、このリボイルに対する安定性は、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>としての含有量が1.0質量%以下であればより高くなるため、特に2次加工で高温の加熱処理が行なわれる場合は、その含有量を1.0質量%以下とするのが好ましい。さらに、他のリボイルを起こす可能性のあるガス成分の共存下では、その含有量を0.7質量%以下とするのが好ましい。

また、本発明のガラス組成物は、上記の構成（請求項1に記載の構成）に加えて、SO<sub>3</sub>を0.001～1.0質量%含有するものであってもよい。

SO<sub>3</sub>は、ヘリウム及び／又はネオンと共存することで、溶融ガラス中の泡を脱泡する効果が高くなる成分である。しかし、この脱泡効果は、ガラス組成中のSO<sub>3</sub>の含有量が0.001質量%より少ないと、充分発揮されない。従って、SO<sub>3</sub>の含有量は0.001質量%以上とする。より高い効果を実現するために

は、 $\text{SO}_3$ の含有量を0.01質量%以上とするのが好ましい。そして、さらに厳しい条件で充分な脱泡効果を実現するためには、 $\text{SO}_3$ の含有量を0.03質量%以上とするのが好ましい。一方、ガラス組成中の $\text{SO}_3$ の含有量が1.0質量%を越えると、冷却後に2次加工で再加熱処理が行われた場合に、リボイルによる泡が発生しやすくなる。従って、 $\text{SO}_3$ の含有量は1.0質量%以下とする。そして、再加熱処理条件にも依存するが、より安全な $\text{SO}_3$ の含有量は0.8質量%以下である。また、他のリボイルを起こす可能性のあるガス成分の共存下では、その含有量を0.5質量%以下とするのが好ましい。

また、本発明のガラス組成物は、上記の構成（請求項1に記載の構成）に加えて、C1を0.01～1.5質量%含有するものであってもよい。

C1（塩素）は、ヘリウム及び／又はネオンと共に存するで、溶融ガラス中からのガス成分の放出を促進する清澄効果を示す成分であるが、ガラス組成中のC1の含有量が0.01質量%より少ないと、充分な清澄効果が得られない。従って、C1の含有量は0.01質量%以上とする。より高い清澄効果を実現するためには、C1の含有量を0.03質量%以上とするのが好ましい。一方、C1の含有量が1.5質量%を越えると、ガラスの化学的耐久性に支障が生じやすく、実使用上充分な耐久性を有しないガラス組成物となる。従って、C1の含有量は1.5質量%以下とする。また、より高い化学的耐久性、耐候性を重視するガラス組成物については、C1の含有量の上限を1.2質量%とするのが好ましい。さらに、化学的耐久性、耐候性を劣化させる他の成分が共存する条件下では、C1の含有量の上限を1.0質量%とするのが好ましい。

また、C1同様のハロゲンガスであるFについては、以下の事実が判明している。Fは、ヘリウム及び／又はネオンと共に存することで、溶融ガラス中からのガス成分の放出を促進する効果を有すると共に、溶融時のガラスの粘性を低下させる効果も有するため、Fをガラス組成中に所定量含有させることは、本発明の意図する効果を達成する上で有効である。その場合、Fの好ましい含有量の範囲は0.01～2.0質量%である。Fの含有量が0.01質量%より少ないと、充分な効果が得られない。さらに高い効果を実現するためには、Fの含有量を0.03質量%以上とするのが好ましい。一方、Fは、冷却後のガラス中でガラス網

目構造を切斷するようにガラス中のカチオン成分と結合することで、C1同様にガラスの化学的耐久性を劣化させるので、ガラス組成中に2.0質量%を越えて含有させることは好ましくない。また、化学的耐久性を重視する場合については、その含有量の上限を1.5質量%とするのが好ましい。さらに、化学的耐久性を劣化させる他成分の共存下では、その含有量の上限を1.0質量%とするのが好ましい。

また、本発明のガラス組成物は、上記の構成（請求項1に記載の構成）に加えて、H<sub>2</sub>Oを0.01～0.2質量%含有するものであってもよい。

H<sub>2</sub>Oは、ヘリウム及び／又はネオンと共に存することで、粘性を低下させることによって溶融ガラス中からのガス成分の放出を促進する効果を有するため、有効な成分である。しかし、ガラス組成中のH<sub>2</sub>Oの含有量が0.01質量%より少ないと、充分な効果が得られない。従って、H<sub>2</sub>Oの含有量は0.01質量%以上とする。より高いガス成分放出効果を得るために、H<sub>2</sub>Oの含有量を0.03質量%以上とするが好ましい。一方、H<sub>2</sub>Oは、冷却後のガラス中でガラス網目構造を切斷するようにガラス中の他のカチオンと結合することで、ガラスの化学的耐久性、耐候性を劣化させるので、ガラス組成中に0.2質量%を越えて含有させることは好ましくない。さらに、他の化学的耐久性、耐候性を劣化させる成分と共に存する場合には、その含有量を0.15質量%以下とするのが好ましい。また、特に化学的耐久性、耐候性を重視するガラス製品の場合では、その含有量を0.10質量%以下とするのが好ましい。

また、本発明のガラス組成物は、上記の構成（請求項1に記載の構成）に加えて、SnをSnO<sub>2</sub>として質量百分率5ppm（即ち、 $5 \times 10^{-4}$ 質量%）～2質量%を含有するものであってもよい。

Sn（錫）をガラス組成中で清澄剤として使用する場合、ヘリウム及び／又はネオンと共に存することで高い清澄効果を発揮する。しかし、ガラス組成中の含有量がSnO<sub>2</sub>として質量百分率5ppmより少なくなると、充分な効果が得られない。従って、SnO<sub>2</sub>としての含有量は質量百分率5ppm以上とする。ヘリウム及び／又はネオンのガラス組成中の含有量が少ない場合において、確実な効果を発揮させるためには、SnO<sub>2</sub>としての含有量は質量百分率100ppm以

上とするのが好ましい。そして、高温溶融を必要とするガラス組成物の場合、より高い効果を得るためにには、 $\text{SnO}_2$ としての含有量を0.05質量%以上、即ち質量百分率500 ppm以上とするのが好ましい。一方、 $\text{SnO}_2$ としての含有量が2質量%を越えると、2次加工時の加熱処理が必要となる用途では、加熱によるリボイルが問題となるため、その含有量は2質量%以下とするのが好ましい。また、このリボイルに対する安定性をより高めるためには、 $\text{SnO}_2$ としての含有量を1.5質量%以下とするのが好ましく、さらに、2次加工で高温の加熱処理が行われる場合は、 $\text{SnO}_2$ としての含有量を1.2質量%以下とするのが好ましい。また、他のリボイルガス成分の共存下では、 $\text{SnO}_2$ としての含有量を0.7質量%以下とするのが好ましい。

また、本発明のガラス組成物は、上記の構成（請求項1に記載の構成）に加えて、Asを $\text{As}_2\text{O}_3$ として0.01～1.5質量%を含有するものであってもよい。

As（砒素）もSb同様にガラス組成中で清澄剤として働く成分であるが、ヘリウム及び/又はネオンと共に存することで高い清澄効果を発揮する。しかし、ガラス組成中の含有量が $\text{As}_2\text{O}_3$ として0.01質量%より少なくなると、充分な効果が得られない。従って、 $\text{As}_2\text{O}_3$ としての含有量は0.01質量%以上とする。より高い効果を得るためにには、 $\text{As}_2\text{O}_3$ としての含有量を0.05質量%以上とするのが好ましい。一方、 $\text{As}_2\text{O}_3$ としての含有量が1.5質量%を越えると、2次加工時の加熱処理によるリボイルが問題となるため、その含有量は1.5質量%以下にする必要がある。また、このリボイルに対する安定性は、 $\text{As}_2\text{O}_3$ としての含有量が1.0質量%以下であればより高くなるため、特に2次加工で高温の加熱処理が行われる場合は、その含有量を1.0質量%以下とするのが好ましい。さらに、他のリボイルガス成分の共存下では、 $\text{As}_2\text{O}_3$ としての含有量を0.7質量%以下とするのが好ましい。

また、本発明のガラス組成物は、上記の構成（請求項1に記載の構成）に加えて、Sbを $\text{Sb}_2\text{O}_3$ として0.01～1.5質量%含有し、かつ、Snを $\text{SnO}_2$ として質量百分率5 ppm～2質量%含有するものであってもよい。

ここで、SbとSnは、それぞれ単独で上述した効果を有するが、ガラス組

成中に両者を共存させることによって、より高い効果を実現できる場合がある。両者を共存させる場合、Sbは、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>としての含有量が0.01質量%より少なくなると、充分な効果が得られない。従って、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>としての含有量は0.01質量%以上とする。より高い効果を得るためにには、Sbの含有量を0.08質量%以上とするのが好ましい。一方、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>としての含有量が1.5質量%を越えると、2次加工時の加熱処理によるリボイルが問題となるため、その含有量は1.5質量%以下とする必要がある。また、このリボイルに対する安定性は、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>としての含有量が0.9質量%以下であればより高くなるため、特に2次加工で高温の加熱処理が行われる場合は、その含有量を0.8質量%以下とするのが好ましい。さらに、他のリボイルを起こす可能性のあるガス成分の共存下では、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>としての含有量を0.6質量%以下とするのが好ましい。

Snは、SnO<sub>2</sub>としての含有量が質量百分率5 ppmより少なくなると、充分な効果が得られない。従って、SnO<sub>2</sub>としての含有量は質量百分率5 ppm以上とする。ヘリウム及び/又はネオンのガラス成分中の含有量が少ない場合において、確実な効果を発揮させるためには、SnO<sub>2</sub>としての含有量を質量百分率80 ppm以上とするのが好ましい。また、高温溶融を必要とするガラス組成物の場合では、より高い効果を得るために、SnO<sub>2</sub>としての含有量を0.04質量%以上、即ち質量百分率400 ppm以上とするのが好ましい。一方、SnO<sub>2</sub>としての含有量が2質量%を越えると、2次加工時の加熱処理が必要となる用途では、加熱によるリボイルが問題となるため、その含有量は2質量%以下とする必要がある。また、このリボイルに対する安定性をより高めるためには、SnO<sub>2</sub>としての含有量を1.4質量%以下とするのが好ましく、さらに、2次加工で高温の加熱処理が行われる場合は、その含有量を1.1質量%以下とするのが好ましい。また、他のリボイルガス成分の共存下では、SnO<sub>2</sub>としての含有量を0.6質量%以下とするのが好ましい。

また、本発明のガラス組成物は、上記の構成（請求項1に記載の構成）に加えて、SO<sub>3</sub>を0.001~1.0質量%含有し、かつ、Clを0.01~1.5質量%含有するものであってもよい。

ここで、 $\text{SO}_3$ と $\text{Cl}$ は、それぞれ単独で上述した効果を有するが、両者を共存させると、単独使用の場合よりも、より高い効果を実現できる。特に、清澄困難となる高粘性を有するガラス組成物の溶融を行うような状況において有効である。ただし、ガラス組成中の $\text{SO}_3$ の含有量が0.001質量%より少ないと、充分な効果は得られない。従って、 $\text{SO}_3$ の含有量は0.001質量%以上、好ましくは0.005質量%以上とする。さらに厳しい条件で脱泡を実現するためには、 $\text{SO}_3$ の含有量を0.01質量%以上とするのが好ましい。一方、 $\text{SO}_3$ の含有量が1.0質量%を越えると、冷却後に2次加工等によって再加熱処理が行われた場合に、リボイルによる泡が発生しやすくなるため、その含有量は1.0質量%以下とするのが好ましい。また、再加熱処理条件にも依存するが、より安全な含有量の上限は0.7質量%である。また、ガラス中に他のリボイルを起こす可能性のあるガス成分が共存する場合には、 $\text{SO}_3$ の含有量を0.4質量%以下とするのが好ましい。

$\text{Cl}$ は、 $\text{SO}_3$ との共存下では、ガラス組成中の含有量が0.01質量%より少ないと、充分な清澄効果が得られない。従って、 $\text{Cl}$ の含有量は0.01質量%以上とする。より高い清澄効果を実現するためには、 $\text{Cl}$ の含有量は0.02質量%よりも多くするのが好ましい。一方、 $\text{Cl}$ の含有量が1.5質量%を越えると、ガラスの化学的耐久性、耐候性に支障が生じやすくなる傾向が認められ、ガラス組成物の実使用上の充分な耐久性が得られない。従って、 $\text{Cl}$ の含有量の上限は1.5質量%とする。より化学的耐久性、耐候性を重視する用途で利用されるガラス組成物については、 $\text{Cl}$ の含有量の上限を1.1質量%とするのが好ましい。また、他の化学的耐久性、耐候性を劣化させる成分が共存する条件下では、 $\text{Cl}$ の含有量の上限を0.9質量%とするのが好ましい。

また、本発明のガラス組成物は、上記の構成（請求項1に記載の構成）に加えて、 $\text{Sb}$ を $\text{Sb}_2\text{O}_3$ として0.01～1.5質量%含有し、かつ、 $\text{As}$ を $\text{As}_2\text{O}_3$ として0.01～1.5質量%を含有するものであってもよい。

ここで、 $\text{Sb}$ と $\text{As}$ は、それぞれ単独で上述した効果を有するが、両者を共存させると、両者の酸化物の分解温度が異なるために、単独使用の場合よりも、より高い効果を広範囲の温度域で実現できる。ただし、ガラス組成中の含有量が $\text{S}$

$\text{Sb}_2\text{O}_3$ として0.01質量%より少ないと、充分な効果は得られない。従って、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ としての含有量は0.01質量%以上とする。より高い効果を得るためにには、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ としての含有量を0.07質量%以上とするのが好ましい。一方、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ としての含有量が1.5質量%を越えると、2次加工時の加熱処理によるリボイルが問題となるため、その含有量は1.5質量%以下とするのが好ましい。また、このリボイルに対する安定性は、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ としての含有量が0.9質量%以下であればより高くなるため、特に2次加工で高温の加熱処理が行われる場合は、その含有量を0.9質量%以下とするのが好ましい。さらに、他のリボイルを起こす可能性のあるガス成分の共存下では、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ としての含有量を0.7質量%以下とするのが好ましい。

$\text{As}$ は、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ との共存下では、ガラス組成中の含有量が $\text{As}_2\text{O}_3$ として0.01質量%より少ないと、充分な清澄効果が得られない。従って、 $\text{As}_2\text{O}_3$ としての含有量は0.01質量%以上とする。より高い効果を実現するためには、 $\text{As}_2\text{O}_3$ としての含有量を0.02質量%以上とするのが好ましい。一方、 $\text{As}_2\text{O}_3$ としての含有量が1.5質量%を越えると、2次加工時の加熱処理によるリボイルが問題となるため、その含有量は1.5質量%以下とする。この加熱時のリボイルに対する安定性は、 $\text{As}_2\text{O}_3$ としての含有量が0.9質量%以下であればより高くなるため、特に2次加工として高温の加熱処理が行われる場合は、 $\text{As}_2\text{O}_3$ としての含有量を0.9質量%以下とするのが好ましい。さらに、他のリボイルガス成分の共存下では、 $\text{As}_2\text{O}_3$ としての含有量を0.6質量%以下とするのが好ましい。

本発明のガラス組成物は、それぞれ1質量%以上含有する複数の酸化物成分で構成される多成分系の酸化物ガラスを対象としたものであるが、ガラスの構成成分となる酸化物の成分数はなるべく多い方が望ましい。すなわち、2成分系より3成分系、3成分系より4成分系が望ましく、さらに4成分系より5成分系、6成分系、7成分系以上が一般により望ましい。これは、成分数が多いほど一般に溶融温度が低下するために泡が浮上しやすくなるという事実もあるが、その一方で、溶融ガラス中の各原子間の原子間距離分布が、単成分で構成される溶融ガラスよりも多成分で構成される溶融ガラスの方がブロードになり、その結果として

、溶融ガラス中に原子間距離の大きい箇所が存在することとなり、溶融ガラス中のヘリウム、ネオンの拡散が容易に起こるという効果が得られるためである。

また、本発明のガラス組成物は、アルカリ金属元素などの原子半径の小さい構成成分を組成中に含む場合には、ヘリウム、ネオンの拡散路を妨害する傾向があるため、アルカリ金属元素は少ないほうが望ましい。しかしながら、ガラス組成物の使用用途としてアルカリ金属元素の含有が望まれる場合には、アルカリ金属元素が添加されてもよい。アルカリ金属元素の添加により溶融ガラスの粘性が低くなる場合には、ガラス中からのガス脱泡が促進されるので、清澄効果に向上の寄与する。

以下、アルカリ金属元素を含有するガラス組成物について具体的に説明する。

例えば、ガラス組成物を4成分以上の酸化物成分から構成し、かつ、わずかな含有量であってもアルカリ金属元素の添加物を許容する場合、そのガラス組成物は次のように規定することができる。

すなわち、ガラス原料を溶融して製造される、4成分以上の酸化物成分を主成分とするガラス組成物であって、上述した範囲のヘリウム及び／又はネオンを含有し、さらに必要に応じて、上述した範囲の清澄剤成分を含有し、かつ、Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>Oからなるアルカリ金属酸化物元素の合計含有量が質量百分率10 ppm以上、0.3質量%未満であることを特徴するガラス組成物。

アルカリ金属酸化物元素は、溶融ガラスの粘性を低下させる働きがある。溶融ガラスの粘性が低下すると、溶融ガラス中からの脱泡による脱ガスが容易に行われる。この効果をわずかであっても実現するためには、アルカリ金属酸化物元素の合計含有量を質量百分率で10 ppm以上にする必要がある。そして、この効果をより高めるためには、アルカリ金属酸化物元素の合計含有量を質量百分率で50 ppm以上とするのが好ましい。一方、ガラスが使用される環境によっては、アルカリ金属酸化物元素は、極力少ないことが要求される場合がある。

例えば、電子部品などに利用される液晶基板用板ガラスなどでは、アルカリ金属を極力避けることが用途上望まれる。このような用途では、アルカリ金属酸化物元素の合計含有量の上限値は0.3質量%となる。さらに、この要求が厳しい場合には、アルカリ金属酸化物元素の合計含有量を0.1質量%未満とするのが

望ましい。

一方、ガラス組成物中にアルカリ金属元素をより多量に含有できる場合、そのガラス組成物は次のように規定することができる。

すなわち、ガラス原料を溶融して製造される、4成分以上の酸化物成分を主成分とするガラス組成物であって、上述した範囲のヘリウム及び／又はネオンを含有し、さらに必要に応じて、上述した範囲の清澄剤成分を含有し、かつ、Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>Oからなるアルカリ金属酸化物元素の合計含有量が0.3質量%以上、1.6質量%未満であることを特徴するガラス組成物。

ここで、アルカリ金属酸化物元素を許容する用途で利用されるガラス組成物については、溶融ガラスの低粘性化などの効果をより確実にするために、アルカリ金属酸化物元素の合計含有量を0.3質量%以上とすることができる。より確実な効果を実現するためには、アルカリ金属酸化物元素の合計含有量を1.0質量%以上とするのが好ましい。一方、特に4成分程度の比較的単純な酸化物構成では、アルカリ金属酸化物元素の添加によって、アルカリ溶出量等の化学的耐久性を示すガラスの基礎物性が悪くなる場合がある。従って、化学的耐久性を重視する用途では、アルカリ金属酸化物元素の合計含有量の上限値は1.6質量%未満とするのが好ましい。そして、この上限値は、ガラス組成物の使用環境が劣悪である場合にはさらに低くする必要があり、1.0質量%未満とするのが好ましい。

例えば、ガラスを構成する酸化物成分が6成分以上の場合、そのガラス組成物は次のように規定することができる。

すなわち、ガラス原料を溶融して製造される、6成分以上の酸化物成分を主成分とするガラス組成物であって、上述した範囲のヘリウム及び／又はネオンを含有し、さらに必要に応じて、上述した範囲の清澄剤成分を含有し、かつ、Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>Oからなるアルカリ金属酸化物元素の合計含有量が1.6質量%以上、3.0質量%未満であることを特徴するガラス組成物。

前述したように、アルカリ金属酸化物元素は、ガラス構造中で網目を切断して、溶融ガラスの粘性を低下させる働きがある。また、ガラスを構成する酸化物成分为6成分以上となることで、溶融ガラス中のヘリウム及び／又はネオンはより拡散しやすい条件になっている。このため、ガラス組成物が6成分以上の酸化物

成分から構成される場合には、用途からの制約がない限り、溶融ガラスの粘性を低下させる効果とヘリウム及び／又はネオンの拡散を促進させる効果の双方を活用することで、清澄効果の向上を図ることが可能となる。また、酸化物成分が6成分以上となることで、アルカリ溶出等の化学的耐久性を抑制する効果が、酸化物成分相互の組み合わせにより強くなる。そのため、アルカリ金属酸化物元素の合計含有量は16%以上質量とするのが好ましい。一方、アルカリ金属酸化物元素の合計含有量が大きすぎると、耐水性などの問題が発生する。従って、アルカリ金属酸化物元素の合量含有量の上限は30質量%以下とするのが好ましい。特に劣悪環境下で使用されるようなガラス組成物については、アルカリ金属酸化物元素の合量含有量の上限を20質量%以下とするのが好ましい。

また、本発明のガラス組成物には、必要に応じて、着色剤として各種の有色イオン着色を示す遷移金属元素化合物、希土類、Au、Ag、Cu、硫化物、テルル化合物、セレン化合物、CdS-CdSe固溶体等のコロイド着色をおこす添加物、Mn、Ce等の放射線着色添加物、屈折率を調整するための稀少金属元素の添加物などを添加することが可能である。これとは逆に、ガラス組成物が利用される用途からの要求に応じて、U、Th、Fe、Ti、Pb、As、Cl、K、Cu、V、Cr、Mn、Pt、Mo、Zrなどの元素をppm、ppbオーダーで管理して、極力含有しないようにすることも可能である。

この内、特にPt（白金）は、微量添加を意図的に行うことによって、溶融ガラス中で発泡をおこす際の気泡形成の核として働く場合があり、清澄を確実に行う際に、早期に泡を生成するために有効な成分となる。Ptの添加量は、1ppb以上が好ましく、50ppb以上がより好ましい。一方、Ptの含有量が上昇すると、光学的な特性や外観品位への影響が懸念される場合も多いため、Ptの添加量の上限は50ppmとするのが好ましい。特に光学特性を重視する用途では、Ptの添加量の上限を30ppmとするのがよい。

また、本発明のガラス組成物は、Ptを含む耐熱性材料中で溶融される場合もあるが、この場合、意図的に微量添加されたPtは、上記耐熱性金属材料からPtが溶出するのを低減する効果も有している。このため、上記耐熱性金属材料からPtが多量に溶出し、そして、その溶出したPtを含む異物が溶融ガラス中に

発生することによって、ガラスの均質性が損なわれたり、あるいは、溶出したPtによってガラスが変色する事態が防止される。

また、Mo（モリブデン）も、上記のPtと同様に、ヘリウム及び／又はネオン含有のガラス組成物中で泡生成の核となる効果を発揮する場合があり、Moを添加してもガラス組成物の特性上支障をきたさない場合には、Ptに変えて、Moを微量添加してもよい。しかしながら、Moの効果はPtほど高くないため、その添加量は5 ppm以上とするのが好ましい。また、Moの添加による効果をより確実にするためには、その添加量を50 ppm以上とするのが好ましい。Moの添加量は、光学的に使用上支障のない限り、1000 ppmまで増やすことが可能である。Moの添加量の好ましい上限値は700 ppmである。

さらに、Zr（ジルコニウム）はZrO<sub>2</sub>として微量添加された場合、ヘリウム及び／又はネオンと共存することによって、ヘリウム及び／又はネオンの溶融ガラス中における拡散を助ける効果を有する場合があり、この場合、ZrをZrO<sub>2</sub>として5 ppm以上添加してもよい。また、この効果を確実に発揮させるためには、ZrO<sub>2</sub>としての添加量を50 ppm以上とするのが好ましい。一方、ZrO<sub>2</sub>は溶融ガラスの粘性を増加させて、ヘリウム及び／又はネオンの拡散の妨げとなる場合があるため、その添加量の上限は5質量%とするのが好ましい。また、溶融ガラスの粘性増加を著しく嫌う場合には、ZrO<sub>2</sub>としての含有量の上限を3質量%とするのがよい。

また、本発明のガラス組成物は、再加熱処理、レーザー照射などのエネルギーの付与により、ガラス体内部に複数の微小結晶析出物を析出させることができるようすに予め設計した材質構成をとることが可能である。

また、本発明のガラス組成物は、所要の光学的特性、強度特性等を得るために、イオン交換処理、ガラス表面への多種薄膜の付与、特定イオンのガラス表面への打ち込み、表面特性を改善するための薬品等による表面処理、放射性物質などの固化、液体窒素や液体ヘリウム等を利用する超急冷ガラス固化、太陽エネルギーを利用する超高温溶融によるガラス製造、超高压印加による結晶化現象を利用する特殊ガラス、その他特殊な電磁特性を付与するための添加物の含有等にも対応可能なものである。

## 好ましい実施例の記述

以下、本発明の実施例について説明する。

## [実施例1]

表1の試料No. 1～No. 10は、本発明の実施例1に係るガラス組成物を表している。予め所定の組成を持つように溶融した溶融ガラスをカーボンプレート上に流し出して、その一部についてICP発光分析等を利用して組成分析を行い、組成の確認を行った後、アルミナ乳鉢により0.5～2.0mmの粒径に粉碎した。この粉碎ガラス50gを白金製ルツボに入れ、予め1400°Cに昇温した気密構造の雰囲気炉中に収容し、10分間保持した。その後、窒素により適宜濃度に調整したヘリウム（以後、Heと表記する。）又はネオン（以後、Neと表記する。）を雰囲気ガスとして炉内に導入し、30分間処理を行った。なお、組成分析に使用したICP発光分析装置は、二次電子増倍管（SEM: Secondary electron multipliers）を搭載して測定感度を向上させたセイコーインスツルメンツ（株）製のSPS1500VRであり、一回の分析に約0.5g程度のガラスを必要とした。尚、表1の試料No. 1～No. 10は、請求項1に係る発明に対応している。

表 1

試料No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(質量%)										
SiO <sub>2</sub>	63.2	63.2	63.2	63.5	63.3	63.0	63.2	63.0	62.8	62.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0	2.0	2.0	1.9	2.0	2.3	2.0	2.3	2.0	2.1
SrO	9.1	9.1	9.1	10.2	9.1	9.0	9.1	9.1	9.1	9.5
BaO	8.9	8.9	8.9	8.7	8.9	8.9	8.9	8.9	8.4	7.8
Na <sub>2</sub> O	7.6	7.6	7.6	7.5	7.6	7.6	7.6	7.9	7.6	6.9
K <sub>2</sub> O	7.7	7.7	7.7	8.2	7.6	7.7	7.7	7.8	8.8	9.2
ZrO <sub>2</sub>	1.5	1.5	1.5	0.0	1.5	1.5	1.5	1.0	1.3	1.6
(μL/g)										
He	0.010	0.020	0.012	0.150	1.020	1.481	1.980	<0.001	0.003	0.451
Ne	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	1.980	0.071	1.033
泡数(個/10g)	710	620	40	8	4	ND	ND	ND	350	8

また、再溶融後の組成の分析により、溶融前の酸化物組成と違いのないことを確認し、ガラス中の残存泡数をガラスと同じ屈折率を持つ浸液に保持しながら20倍から100倍の倍率の実体顕微鏡により確認した。また、He、Neのガラ

ス含有量については、二次電子増倍管（S E M）を搭載して測定感度を向上させたBALZERS製の四重極型質量分析計（QMA 125）によって測定を実施した。四重極型質量分析計によるガス分析は、被測定ガラス試料を白金皿に入れ、その白金皿を試料室に保持して  $10^{-5}$  Pa (即ち、 $10^{-8}$  Torr) の真空状態とした後、加熱して放出されたガスを  $0.001 \mu\text{L/g}$  の測定感度を有する四重極型質量分析計に導いて分析を行った。

表中で、NDと表示したものは、検出できなかったことを表している。調査の結果、いずれのガラスについても He、Neを含有することを確認し、泡数の残存については、ガラス組成物として製品化できる品位であることを確認した。

#### 〔比較例1〕

表2の試料No. 11～No. 20は、比較例1に係るガラス組成物を表している。比較例1の試料No. 11～No. 20は、実施例1と同様の手順で溶融ガラスを準備し、溶融雰囲気を大気雰囲気とした以外は実施例1と同じ条件で再溶融して作製した。

表 2

試料No.	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
(質量%)										
SiO <sub>2</sub>	63.2	63.2	63.2	63.5	63.3	63.0	63.2	63.0	62.8	62.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0	2.0	2.0	1.9	2.0	2.3	2.0	2.3	2.0	2.1
SrO	9.1	9.1	9.1	10.2	9.1	9.0	9.1	9.1	9.1	9.5
BaO	8.9	8.9	8.9	8.7	8.9	8.9	8.9	8.9	8.4	7.8
Na <sub>2</sub> O	7.8	7.6	7.6	7.5	7.6	7.6	7.6	7.9	7.6	6.9
K <sub>2</sub> O	7.7	7.7	7.7	8.2	7.6	7.7	7.7	7.8	8.8	9.2
ZrO <sub>2</sub>	1.5	1.5	1.5	0.0	1.5	1.5	1.5	1.0	1.3	1.6
( $\mu\text{L/g}$ )										
He	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Ne	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
泡数(個/10g)	1320	870	1060	2570	1850	890	950	790	880	780

その結果、表1の実施例1では泡数72個/10g～NDであるのに対し、表2の比較例1では泡数780～2570個/10gであり、比較例1はミクロンオーダーの泡径を有する泡数が非常に多く、全く清澄効果が得られていないことが確認された。なお、He、Neは、意図的に添加しなくても、空气中等からの混入によって  $0.001 \mu\text{L/g}$  未満のわずかな含有量が検出される。ただし、

この程度の微量含有状態では、本発明のような顕著な効果を実現することは困難である。

[実施例2]

表3～表9の試料No. 21～No. 90は、本発明の実施例2に係るガラス組成物を表している。清澄剤成分を含有する様に調整し、実施例1と同様に溶融した。また、水分を多量に含ませる必要のある場合には、溶融中に水蒸気バーリングを併用した。そして、溶融後の試料についてHe、Neの分析、及び泡数の測定を実施した。尚、表3の試料No. 21～30は請求項1～3に係る発明に対応している。また、試料No. 21は請求項6に係る発明、試料No. 24と28は請求項4に係る発明、試料No. 25は請求項9に係る発明、試料No. 26は請求項8に係る発明、試料No. 27は請求項7に係る発明、試料No. 23と30は請求項5に係る発明にそれぞれ対応している。

表 3

試料No.	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
(質量%)										
SiO <sub>2</sub>	64.2	64.2	64.2	63.5	63.3	62.7	63.1	64.0	62.8	63.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0	2.5	2.5	1.9	3.5	2.3	3.5	2.3	2.0	2.0
SrO	9.1	9.1	9.1	10.2	9.1	10.5	9.1	8.9	9.1	9.1
BeO	8.9	8.2	8.8	8.7	8.9	8.9	8.9	8.9	8.4	8.9
Na <sub>2</sub> O	7.6	7.6	7.6	7.3	7.6	7.6	7.6	7.9	7.6	7.6
K <sub>2</sub> O	7.7	7.7	7.7	8.2	7.4	7.7	7.7	7.8	8.8	7.7
ZrO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	1.3	1.5
Cl	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
F	—	0.7	—	—	—	—	—	—	—	—
SO <sub>3</sub>	—	—	0.1	—	—	—	—	—	—	0.2
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	0.2	—	—	—	0.2	—	—
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	0.2	—	—	—	—	—
SnO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	0.3	—	—	—	—
H <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	—	0.06	—	—	—
(μL/g)										
He	1.200	1.503	1.201	1.005	0.906	1.500	1.006	1.100	0.452	0.421
Ne	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.303	0.012	<0.001	<0.001
泡数(個/10g)	7	4	ND	ND	0.03	ND	ND	ND	4	ND

表4の試料No. 31～34、39は請求項1～3、請求項6に係る発明、試料No. 35～38、40は、請求項1、請求項2、請求項3に係る発明にそれぞれ対応している。

表 4

試料No.	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
(質量%)										
SiO <sub>2</sub>	63.2	64.2	64.2	63.0	63.5	62.1	63.1	64.0	62.8	63.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0	2.5	2.5	1.9	3.5	2.3	3.5	2.3	2.6	2.7
SrO	9.1	9.8	9.1	10.2	9.1	10.5	9.1	8.6	9.1	9.5
BaO	8.9	8.2	8.8	8.3	8.9	7.9	9.0	8.9	8.4	8.3
Na <sub>2</sub> O	7.6	7.6	7.6	7.3	7.6	7.6	7.6	6.9	7.6	6.6
K <sub>2</sub> O	7.7	7.7	7.8	8.2	7.4	7.7	7.7	7.8	8.8	9.2
ZrO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cl	1.5	0.03	0.02	1.1	—	—	—	—	0.7	—
F	—	—	—	—	0.04	1.9	0.02	1.5	—	0.6
SO <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SnO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(μL/g)										
He	0.430	0.782	0.650	0.553	0.524	0.531	0.725	0.683	0.990	1.652
Ne	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.032	0.010	0.211	<0.001
泡数(個/10g)	4	8	8	4	ND	ND	ND	ND	ND	ND

表5の試料No. 41～50は、請求項1～3、請求項5に係る発明に対応している。また、試料No. 44は請求項11に係る発明、No. 47は請求項8に係る発明にそれぞれ対応している。

表 5

試料No.	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
(質量%)										
SiO <sub>2</sub>	64.3	64.2	64.2	63.0	63.5	62.3	63.0	64.1	63.1	62.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.3	2.5	2.4	1.9	3.4	2.3	3.5	2.3	2.6	3.6
SrO	8.8	9.8	9.1	10.3	9.1	11.3	9.1	8.6	9.1	9.5
BaO	8.9	8.2	8.8	8.3	8.9	7.9	9.0	9.0	8.4	7.8
Na <sub>2</sub> O	7.8	7.6	7.6	7.7	7.6	7.6	7.6	6.9	7.6	6.6
K <sub>2</sub> O	7.9	7.7	7.8	8.2	6.8	7.7	7.3	7.9	8.8	9.2
ZrO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	0.9	—	—
Cl	—	—	—	0.1	—	—	—	—	—	—
F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SO <sub>3</sub>	0.006	0.02	0.08	0.42	0.79	0.928	0.35	0.28	0.45	0.44
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SnO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	0.2	—	—	—
H <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(μL/g)										
He	0.430	0.782	0.643	0.553	0.525	0.531	0.724	0.683	0.991	1.655
Ne	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.030	0.011	0.210	<0.001
泡数(個/10g)	7	7	6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

表6の試料No. 51～60は、請求項1～3、請求項4に対応している。また、試料No. 53は請求項6に係る発明、試料No. 57は請求項7に係る発明それぞれ対応している。

表 6

試料No.	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
(質量%)										
SiO <sub>2</sub>	64.3	64.2	64.2	63.0	63.5	62.3	63.0	64.1	63.1	62.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.3	2.4	2.3	1.9	3.4	2.3	3.5	2.3	2.6	3.6
SrO	8.8	9.8	9.1	10.3	8.4	11.4	9.0	8.3	9.1	9.5
BaO	8.9	8.2	8.4	8.3	8.9	7.9	9.0	9.0	8.3	7.8
Na <sub>2</sub> O	7.8	7.6	7.6	6.8	7.6	7.6	7.6	6.9	7.6	6.6
K <sub>2</sub> O	7.9	7.7	7.8	8.2	6.8	7.7	7.3	7.9	8.8	9.3
ZrO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	0.9	—	—
Cl	—	—	0.1	—	—	—	—	—	—	—
F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SO <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	0.1	0.5	1.45	1.5	0.8	0.65	0.57	0.55	0.32
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SnO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	—	0.02	—	—	—
(μL/g)										
He	0.431	0.765	0.644	0.586	0.524	0.530	0.724	0.683	0.982	1.387
Ne	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.062	0.020	0.226	<0.001
泡数(個/10g)	8	7	3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

表7の試料No. 61～70は請求項1～3、請求項9に係る発明に対応している。また、No. 65は請求項7に係る発明、試料No. 66は請求項5に係る発明、試料No. 67は請求項4及び請求項12に係る発明にそれぞれ対応している。

表 7

試料No.	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
(質量%)										
SiO <sub>2</sub>	64.3	64.2	64.2	63.3	64.2	62.3	63.0	64.2	63.1	62.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.3	2.4	2.3	1.9	3.4	2.3	3.4	2.3	2.6	3.5
SrO	8.8	9.8	9.1	10.0	8.4	11.4	9.1	8.6	9.2	9.5
BaO	8.9	8.3	8.4	8.3	9.0	7.9	9.1	9.2	8.3	7.7
Na <sub>2</sub> O	7.8	7.6	7.6	6.8	7.6	7.7	7.6	6.9	7.6	6.6
K <sub>2</sub> O	7.9	7.7	7.5	8.2	6.8	7.9	7.3	7.9	8.8	9.3
ZrO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	0.7	—	—
Cl	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SO <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	0.02	—	—	—	—
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	0.11	—	—	—
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	0.05	0.95	1.42	0.63	0.51	0.33	0.21	0.43	0.68
SnO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H <sub>2</sub> O	—	—	—	—	0.11	—	—	—	—	—
(μL/g)										
He	0.431	0.765	0.644	0.586	0.524	0.630	0.724	0.683	0.982	1.387
Ne	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.061	0.048	0.183	<0.001
泡数(個/10g)	8	6	3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

表8の試料No. 71～80は請求項1～3、請求項8に係る発明に対応している。また、試料No. 74は請求項6に係る発明、No. 77は請求項7に係る発明にそれぞれ対応している。

表 8

試料No.	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80
(質量%)										
SiO <sub>2</sub>	64.3	64.2	64.5	63.9	63.9	61.9	63.0	64.2	63.1	62.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.3	2.4	2.3	1.9	3.2	2.3	3.4	2.3	2.6	3.5
SrO	8.8	9.8	9.1	10.2	8.3	11.2	9.0	8.4	9.2	9.6
BaO	8.9	8.3	8.4	8.3	9.0	7.9	9.1	9.2	8.3	7.7
Na <sub>2</sub> O	7.8	7.6	7.6	6.8	7.7	7.7	7.6	6.9	7.6	6.6
K <sub>2</sub> O	7.9	7.7	7.5	8.2	6.5	7.9	7.2	7.9	8.8	9.3
ZrO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	0.7	—	—
Cl	—	—	—	0.1	—	—	—	—	—	—
F	—	—	0.21	—	—	—	—	—	—	—
SO <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SnO <sub>2</sub>	0.001	0.057	0.451	0.682	1.502	1.201	0.563	0.351	0.411	0.562
H <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	—	0.06	—	—	—
(μL/g)										
He	0.186	0.356	0.655	0.586	0.522	0.128	0.724	0.358	0.958	1.024
Ne	<0.001	<0.001	0.002	<0.001	<0.001	0.211	0.021	0.039	0.180	<0.001
泡数(個/10g)	5	ND	ND	ND	3	ND	ND	ND	ND	ND

表9の試料No. 81～90は、請求項1～3、請求項7に係る発明に対応している。また、試料No. 83は請求項4に係る発明、試料No. 86は請求項

6に係る発明、試料No. 88は請求項9に係る発明にそれぞれ対応している。

表 9

試料No.	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90
(質量%)										
SiO <sub>2</sub>	64.3	64.2	64.5	64.0	63.9	61.9	63.0	64.6	63.1	62.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.3	2.4	2.8	1.6	4.2	3.1	3.4	2.5	2.5	3.5
SrO	8.8	9.8	9.1	11.1	8.3	11.8	9.0	8.5	9.4	9.6
BaO	8.9	8.3	8.4	8.3	9.1	7.8	9.1	9.3	8.5	7.7
Na <sub>2</sub> O	7.8	7.6	7.6	6.5	7.9	7.6	7.7	6.9	7.6	6.6
K <sub>2</sub> O	7.9	7.7	7.5	8.1	6.5	7.7	7.2	7.9	9.0	9.8
ZrO <sub>2</sub>	—	—	—	0.3	—	—	—	—	—	—
Cl	—	—	—	—	—	0.05	—	—	—	—
F	—	—	—	—	—	—	0.5	—	—	—
SO <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	0.12	—	—	—	—	—	—	—
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	0.2	—	—
SnO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H <sub>2</sub> O	0.01	0.03	0.09	0.08	0.14	0.11	0.1	0.11	0.07	0.06
(μL/g)										
He	0.211	0.523	0.662	0.556	0.534	0.539	0.754	0.658	0.945	1.325
Ne	<0.001	<0.001	<0.001	0.010	<0.001	<0.001	0.061	0.033	0.170	<0.001
泡数(個/10g)	9	6	3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

表3～表9に示すように、実施例2の試料No. 21～No. 90は何れも、含量で所定量以上のHe、Neを含有し、しかも、泡数が少ないことが確認された。

### [比較例2]

表10の試料No. 91～No. 100は、比較例2に係るガラス組成物を表している。比較例2の試料No. 91～No. 100は、実施例2と同様の手順で溶融ガラスを準備し、溶融雰囲気を大気雰囲気とした以外は、実施例2と同じ条件で再溶融して作製した。

表 10

試料No.	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
(質量%)										
SiO <sub>2</sub>	64.2	64.2	64.2	63.5	63.3	62.7	63.1	64.0	62.8	62.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0	2.5	2.5	1.9	3.5	2.3	3.5	2.3	2.0	2.8
SrO	9.1	9.1	9.1	10.2	9.1	10.5	9.1	8.9	9.1	9.5
BeO	8.9	8.2	8.8	8.7	8.9	8.9	8.9	8.9	8.4	7.8
Na <sub>2</sub> O	7.6	7.6	7.6	7.3	7.6	7.6	7.6	7.9	7.6	6.6
K <sub>2</sub> O	7.7	7.7	7.7	8.2	7.4	7.7	7.7	7.8	8.8	9.2
ZrO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	1.3	—
Cl	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	1.2
F	—	0.7	—	—	—	—	—	—	—	—
SO <sub>3</sub>	—	—	0.1	—	—	—	—	—	—	—
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	0.2	—	—	—	0.2	—	—
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	0.2	—	—	—	—	—
SnO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	0.3	—	—	—	—
H <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	—	0.06	—	—	—
(μL/g)										
He	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Ne	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
泡数(個/10g)	520	350	440	100	220	590	1020	350	550	1210

比較例2は清澄剤成分を含有するため、清澄剤を含有していない場合に比べて泡数が減少しているものの、He、Neを含有する実施例2と比較すると、泡数が多い状態となることが判明した。

### [実施例3]

表11の試料No. 101～110は、本発明の実施例3に係るガラス組成物を表している。予め所定の組成を持つように1400°C、40分間、He（純度99.9999%）の溶融雰囲気下で溶融した溶融ガラスをカーボンプレート上に流し出して、その一部を組成分析して組成の確認を行った後、アルミナ乳鉢により0.2～0.5mmの粒径に粉碎した。この粉碎した粗粒ガラス50gを白金製ルツボに入れ、予め1500°Cに昇温した気密構造の雰囲気炉中に収容し、10分間保持して再溶融した後、取り出した。冷却後、再溶融後の組成の分析によって溶融前の組成と違いのないことを確認し、ガラス中の残存泡の泡径を、ガラスと同じ屈折率を持つ浸液中に保持しながら20倍から100倍の倍率の実体顕微鏡により計測した。

表11の試料No. 101～110は請求項1に係る発明、試料No. 101～108、No. 110は請求項2、3に係る発明に対応している。また、試料

No. 101は請求項6に係る発明、試料No. 103とNo. 110は請求項5に係る発明、試料No. 104と108は請求項4に係る発明、試料No. 105は請求項9に係る発明、試料No. 106は請求項8に係る発明、試料No. 107は請求項7に係る発明にそれぞれ対応している。

表 11

試料No.	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110
(質量%)										
SiO <sub>2</sub>	64.1	64.3	64.2	63.5	63.2	62.8	63.3	63.8	62.8	63.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0	2.5	2.6	2.0	3.5	2.3	3.5	2.5	2.2	2.0
SrO	9.2	9.1	9.1	10.2	9.1	10.5	9.1	8.9	9.1	9.1
BaO	8.9	8.1	8.8	8.7	9.0	8.8	8.9	8.9	8.4	8.9
Na <sub>2</sub> O	7.6	7.6	7.6	7.4	7.6	7.6	7.6	7.9	7.6	7.6
K <sub>2</sub> O	7.7	7.7	7.6	8.0	7.4	7.7	7.5	7.8	8.8	7.7
ZrO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	1.1	1.5
Cl	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
F	—	0.7	—	—	—	—	—	—	—	—
SO <sub>3</sub>	—	—	0.1	—	—	—	—	—	—	0.2
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	0.2	—	—	—	0.2	—	—
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	0.2	—	—	—	—	—
SnO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	0.3	—	—	—	—
H <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	—	0.06	—	—	—
(μL/g)										
He	1.120	1.495	1.235	1.102	0.985	1.480	1.002	1.098	0.348	0.421
Ne	0.003	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.302	0.011	<0.001	<0.001
平均泡径(mm)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

## [比較例3]

表12の試料No. 111～No. 120は、比較例3に係るガラス組成物を表している。比較例3の試料No. 111～No. 120は、実施例3と同様の手順で溶融ガラスを準備し、溶融雰囲気を大気雰囲気とした以外は、実施例3と同じ条件で再溶融して作製したものである。

表 12

試料No.	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120
(質量%)										
SiO <sub>2</sub>	64.1	64.3	64.2	63.5	63.2	62.8	63.3	63.8	62.8	63.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0	2.5	2.6	2.0	3.5	2.3	3.5	2.5	2.2	2.0
SrO	9.2	9.1	9.1	10.2	9.1	10.5	9.1	8.9	9.1	9.1
BaO	8.9	8.1	8.8	8.7	9.0	8.8	8.9	8.9	8.4	8.9
Na <sub>2</sub> O	7.6	7.6	7.6	7.4	7.6	7.6	7.9	7.8	7.6	7.6
K <sub>2</sub> O	7.7	7.7	7.6	8.0	7.4	7.7	7.5	7.8	8.8	7.7
ZrO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	1.1	1.5
Cl	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
F	—	0.7	—	—	—	—	—	—	—	—
SO <sub>3</sub>	—	—	0.1	—	—	—	—	—	—	0.2
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	0.2	—	—	—	0.2	—	—
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	0.2	—	—	—	—	—
SnO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	0.3	—	—	—	—
H <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	—	0.06	—	—	—
(μL/g)										
He	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Ne	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
平均泡径(mm)	0.80	1.00	0.86	0.92	0.78	0.86	0.68	0.58	0.85	0.49

計測の結果、大気雰囲気中で処理した比較例3では、残存する泡の平均泡径が0.49mmから1mmまでの大きさであるのに対して、He、Neによって処理した実施例3では、残存する泡の平均泡径は0.1mm以下であり、再加熱処理によってリボイルを起こさないことが判明した。

#### 【実施例4】

表13～17の試料No.121～No.170は、本発明の実施例4に係るガラス組成物を表している。そのうち、試料No.121～No.160は、予め所定の組成となるように調整した、ガラス500g相当のバッチを白金製ルツボに入れ、ガラス組成物の種類により、それぞれ、予め1400°C、1450°C、1500°C、1550°Cに昇温した気密構造の雰囲気炉中に収容して、4時間保持した。また、表17の試料No.161～No.170は、1550°Cにて2時間の溶融を同じ炉内で行った。また、試料No.121～No.160は、ガラスを入れたルツボを炉内に収容し、4時間保持した後、炉内にHeあるいはNeの濃度が95%以上の雰囲気ガスを導入し、所定温度で30分間保持した。また、表17の試料No.161～No.170は、He雰囲気中で1600°C、2時間の処理を行った。その後、各試料を炉内から取り出して、ガラス状力

一ボン型で作成した型に流し出して成型した。冷却後、再溶融後の組成の分析により溶融前の組成と違いのないことを確認し、ガラス中の残存泡の泡径を、ガラスと同じ屈折率を持つ浸液中に保持しながら20倍から100倍の倍率の実体顕微鏡によって計測した。

表13の試料No. 121～125、No. 127～130は、請求項1～3、請求項4に係る発明に対応している。また、試料No. 126は請求項1～3、5に係る発明に対応している。

表 13

試料No.	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130
(質量%)										
SiO <sub>2</sub>	71.8	69.8	71.5	72.7	72.2	71.3	70.3	65.1	71.4	68.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0	1.7	2.2	1.8	1.6	1.5	1.8	2.3	1.8	3.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	1.1	—	—	—	1.2	1.0	1.6	2.5	1.0
MgO	4.5	3.1	3.0	2.7	2.6	3.2	3.7	5.6	4.8	3.7
CaO	4.3	6.1	5.6	4.7	5.4	5.1	4.8	5.4	3.9	4.2
BaO	—	0.4	—	—	—	—	—	—	—	0.2
Na <sub>2</sub> O	16.1	15.8	15.6	16.4	16.9	16.8	15.9	16.5	12.9	17.1
K <sub>2</sub> O	0.8	1.3	1.4	1.2	0.8	0.9	1.3	2.1	1.3	1.1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	0.2	0.2	—	—	—	0.4	0.8	0.5	0.4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
SO <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	0.15	0.2	0.1	0.3	0.2
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	0.5	0.4	0.5	0.4	—	0.6	0.5	0.6	0.5
(μL/g)										
He	0.300	0.536	0.253	0.425	0.356	0.564	0.452	0.588	0.554	0.452
Ne	<0.001	0.01	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
泡数(個/10g)	1	2	1	1	1	ND	ND	ND	ND	2

表14の試料No. 131～140は請求項1～3、4に係る発明に対応している。

表 14

試料No.	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140
(質量%)										
SiO <sub>2</sub>	63.1	60.6	61.0	60.6	60.9	63.1	64.0	62.4	51.9	46.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0	1.9	2.0	1.9	3.6	3.3	1.8	2.1	4.5	3.7
MgO	—	0.3	0.4	0.3	0.9	0.7	—	—	1.5	—
CaO	—	1.1	1.8	1.1	1.7	0.9	2.8	—	3.6	1.5
SrO	9.1	7.9	7.6	8.1	2.5	6.9	9.2	8.9	0.9	2.3
BaO	8.9	8.9	9.1	9.1	12.5	8.4	2.1	8.6	1.1	0.1
ZnO	—	—	—	—	0.4	—	—	0.5	—	—
PbO	—	—	—	—	—	—	2.9	—	—	32.8
Li <sub>2</sub> O	—	—	0.2	—	—	—	—	—	21.8	—
Na <sub>2</sub> O	7.6	7.8	7.5	7.6	8.2	9.0	8.0	7.8	6.1	2.7
K <sub>2</sub> O	7.6	8.1	7.0	7.9	7.9	7.1	7.9	7.9	8.1	9.9
CeO <sub>2</sub>	—	0.4	0.3	0.3	0.2	0.2	0.3	0.2	—	—
ZrO <sub>2</sub>	1.5	2.2	2.5	2.3	—	—	—	—	0.2	—
TiO <sub>2</sub>	—	0.5	0.4	0.5	0.6	0.1	0.4	0.6	0.1	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	0.05	0.03	0.06	0.04	0.05	0.05	0.05	0.07	0.05
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	0.4	—	—
F	—	0.09	0.02	0.02	—	0.02	0.02	—	—	—
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	0.25	0.3	0.25	0.5	0.4	0.5	0.3	0.15	0.4
(μL/g)										
He	0.400	0.552	0.389	0.624	0.524	0.386	0.210	0.352	0.181	0.130
Ne	<0.001	0.022	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
泡数(個/10g)	1	1	1	1	1	ND	ND	ND	ND	2

表15の試料No. 141と143～146と148は、請求項1～3、4に係る発明に対応している。また、試料No. 142、No. 147、No. 149～150は請求項1に係る発明、試料No. 143とNo. 146は、請求項8と10に係る発明、試料No. 149及びNo. 150は、請求項2、3、9に係る発明、試料No. 145、No. 146は請求項9、12に係る発明にそれぞれ対応している。

表 15

試料No.	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150
(質量%)										
SiO <sub>2</sub>	71.9	54.6	59.9	67.5	67.8	60.9	69.9	70.4	55.3	55.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.0	14.0	15.1	22.0	22.2	13.5	5.3	1.9	11.0	11.5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.0	8.0	9.9			9.5	9.9	0.8	7.0	7.2
CaO	1.0	23.0	5.3			8.4	0.8	5.7	7.0	6.5
SrO			6.0			5.5			1.0	0.8
BaO	1.0		2.5			3.0	2.1	0.5	14.3	15.2
ZnO			0.5			0.5			3.6	2.6
MgO				0.4	0.4			2.8		
Li <sub>2</sub> O				4.0	3.9					
Na <sub>2</sub> O	6.0	0.3		0.5	0.5		5.9	16.0		
K <sub>2</sub> O	2.0	0.1		0.3	0.3		2.5	1.4		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>								0.3		
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					0.6	0.6			0.8	0.4
ZrO <sub>2</sub>			0.2	2.1	2.0	0.1				
SnO <sub>2</sub>			0.02			0.01				
TiO <sub>2</sub>				2.0	1.9		3.0			
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1		0.5	1.2	0.5	0.1		0.2		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							0.6			
(μL/e)										
He	0.386	0.435	0.170	0.551	0.480	0.386	0.211	0.353	0.180	0.143
Ne	<0.001	0.028	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
泡数(個/10g)	1	ND	1	1	1	ND	ND	ND	ND	2

表16の試料No. 151～154とNo. 156、No. 158～160は請求項1～3に係る発明に対応している。また、試料No. 155は請求項1に係る発明、試料No. 151とNo. 160は請求項9に係る発明、試料No. 152とNo. 158～160は請求項4に係る発明、試料No. 153は請求項6に係る発明、試料No. 160は請求項12に係る発明にそれぞれ対応している。

表 16

試料No.	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160
(質量%)										
SiO <sub>2</sub>	68.2	35.5	75.5	63.9	70.9	68.7	60.4	26.0	33.4	48.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.5	0.1	1.3	6.5	2.1	3.7	14.8			
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.5		16.3	21.0	0.9	1.0		1.2	3.1	
CaO			0.4				0.4		0.5	0.1
SrO			0.7		1.0	0.2				
BaO					5.8	7.4			5.0	
PbO		58.9						71.7	55.0	37.0
Li <sub>2</sub> O	1.1				2.8	1.1	1.0			
Na <sub>2</sub> O	0.4		4.1	6.6	4.1	10.4	15.9		0.5	8.0
K <sub>2</sub> O	8.3	5.1	1.6	1.5	9.4	4.2	2.4	0.5	2.0	6.0
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1									0.4
ZrO <sub>2</sub>							5.0			
F				0.5		0.3				
Cl			0.1							
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.4						0.6	0.5	0.2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					3.0	3.0	0.1			
(μL/g)										
He	0.241	0.189	0.170	0.222	0.527	0.250	0.221	0.356	0.180	0.111
Ne	<0.001	0.020	<0.001	0.015	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
泡数(個/10g)	ND	ND	1	1	1	1	ND	ND	ND	2

表17の試料No. 161～170は、請求項1～3に係る発明に対応している。また、試料No. 161～162、No. 164～166、No. 169～170は請求項4に係る発明、試料No. 162、No. 166は請求項9に係る発明、試料No. 161、No. 164～165、No. 169～170は請求項8に係る発明、試料No. 163、No. 167～168は請求項5に係る発明、試料No. 163～164、No. 167～168は請求項6に係る発明にそれぞれ対応している。また、試料No. 161、No. 164～165、No. 169～170は請求項10に係る発明、試料No. 163、No. 167～168は請求項11に係る発明、試料No. 162、166は請求項12に係る発明に対応している。

表 17

試料No.	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170
(質量%)										
SiO <sub>2</sub>	59.8	59.9	59.7	59.3	59.5	59.8	58.9	59.4	58.2	60.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.9	15.1	15.5	14.9	14.9	14.8	15.1	14.8	15.1	14.9
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.9	9.7	9.4	9.7	9.9	9.9	9.8	9.9	9.9	9.7
CaO	5.3	5.4	5.2	5.0	5.1	5.3	5.3	5.3	5.3	5.2
SrO	6.0	5.7	5.9	5.8	6.0	6.0	5.9	5.8	5.5	5.2
BaO	2.5	2.5	2.3	2.4	2.5	2.5	2.4	2.5	2.5	2.4
PbO	0.5	0.5	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.3	0.4
ZrO <sub>2</sub>	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	0.3		1.0	0.8	0.5			1.3	0.9
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.7				0.5				
SnO <sub>2</sub>	0.2			0.2	0.6				1.7	1.1
SO <sub>3</sub>			0.4				0.7	0.8		
Cl			1.0	1.0			1.2	0.8		
(μl/g)										
He	0.843	0.952	0.581	0.630	0.153	0.443	0.543	0.391	0.567	0.455
Ne	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
泡数(個/10g)	ND	ND	10	2	ND	6	3	1	2	1

## [比較例4]

表18の試料No. 171～No. 180、表19の試料No. 181～No. 190は、それぞれ比較例4に係るガラス組成物を表している。比較例4の試料No. 171～No. 180は、実施例4の表16の試料と同様の手順で溶融ガラスを準備し、溶融雰囲気を大気雰囲気とした以外は、実施例4と同じ条件で再溶融して作製した。また、比較例4の試料No. 181～No. 190は、実施例4の表17の試料と同様の手順で溶融ガラスを準備し、溶融雰囲気を大気雰囲気とした以外は、実施例4と同じ条件で再溶融して作製した。そして、冷却後、再溶融後の組成の分析によって溶融前の組成と違いのないことを確認し、ガラス中の残存泡の泡径を、ガラスと同じ屈折率を持つ浸液中に保持しながら20倍から100倍の倍率の実体顕微鏡によって計測した。

表 18

試料No.	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180
(質量%)										
SiO <sub>2</sub>	68.0	35.3	75.0	63.7	70.9	68.7	60.4	26.0	33.4	48.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.5	0.1	1.3	6.5	2.1	3.7	0.3			
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.6		16.5	21.2	0.9	1.0		1.2	3.1	
CaO			0.5				0.4		0.5	0.1
SrO			0.7		1.0	0.2				
BaO					5.8	7.4			5.0	
PbO		59.1						71.7	55.0	37.0
Li <sub>2</sub> O	1.2				2.8	1.1	1.0			
Na <sub>2</sub> O	0.4		4.2	6.6	4.1	10.4	15.9		0.5	8.0
K <sub>2</sub> O	8.3	5.1	1.7	1.5	9.4	4.2	2.4	0.5	2.0	6.0
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1									0.4
ZrO <sub>2</sub>						19.5				
F			0.5		0.3					
Cl		0.1								
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.4						0.6	0.5	0.2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					3.0	3.0	0.1			
(μL/g)										
He	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Ne	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
泡数(個/10g)	280	690	1240	750	670	420	1020	1640	1630	1010

表 19

試料No.	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190
(質量%)										
SiO <sub>2</sub>	59.8	59.9	59.7	59.3	59.5	59.8	58.9	59.4	58.2	60.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.9	15.1	15.5	14.9	14.9	14.8	15.1	14.8	15.1	14.9
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.9	9.7	9.4	9.7	9.9	9.9	9.8	9.9	9.9	9.7
CaO	5.3	5.4	5.2	5.0	5.1	5.3	5.3	5.3	5.3	5.2
SrO	6.0	5.7	5.9	5.8	6.0	6.0	5.9	5.8	5.5	5.2
BaO	2.5	2.5	2.3	2.4	2.5	2.5	2.4	2.5	2.5	2.4
PbO	0.5	0.5	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.3	0.4
ZrO <sub>2</sub>	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	0.3		1.0	0.8	0.5			1.3	0.9
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.7				0.5				
SnO <sub>2</sub>	0.2			0.2	0.6				1.7	1.1
SO <sub>3</sub>			0.4				0.7	0.8		
Cl			1.0	1.0			1.2	0.8		
(μL/g)										
He	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Ne	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
泡数(個/10g)	810	110	1630	750	6230	5830	480	280	160	4830

計測の結果、原料から直接溶融する場合についても、He、Neを含有する実

施例4では、冷却後の泡数が認められないか、あるいは認められても1～2個／10g程度であるのに対して、He、Neを含有しない比較例4では泡数が110～6230個／10g程度であり、実施例4に比べて明らかに泡数が多い。すなわち、He、Neをガラス組成物中に含有させることで泡数が減少することが判明した。

[実施例5]

表20に示す組成となるようにガラス原料を調整し、そのガラス原料500gを白金—ロジウム(15%)のガラス溶融用坩堝に投入し、電気抵抗発熱体による間接加熱炉内において1500°Cにて3時間溶融を行った。この際に電気抵抗炉の炉内に接続した供給口よりHeガス(純度99.9999%)を炉内に導入した。また、炉内雰囲気がHeによって完全に置換されていることを排気ガス中のN<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、CO、Ar、O<sub>2</sub>の分析結果を確認しながら溶融を行った。所定時間の溶融後に、溶融ガラスをカーボン型内に鋳込み成型し、徐冷炉にて冷却後、分析に必要な量を採取した。そして、上述同様のAGILENT製7000SのICP質量分析計によって、成型されたガラス中のPt(白金)含有量の分析を実施した。その結果、このガラス中には、3.1ppmの白金が溶融に使用した坩堝内壁から溶解していることが判明した。

表 20

試料No.	191
(質量%)	
SiO <sub>2</sub>	63.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0
SrO	9.1
BaO	8.9
Na <sub>2</sub> O	7.6
K <sub>2</sub> O	7.7
ZrO <sub>2</sub>	1.5

[比較例5]

実施例5と同様の設備を使用し、実施例5と同じガラス原料を、溶融雰囲気を大気雰囲気、N<sub>2</sub>(窒素)雰囲気の2種類の雰囲気にして、1500°Cにて3時

間溶融した。なお、N<sub>2</sub>（窒素）ガスは、He同様に電気抵抗炉の炉内に接続した供給口より供給した。そして、得られたガラスについて、実施例5と同様にICP質量分析計によって、成型されたガラス中のPt（白金）含有量の分析を実施した。その結果、窒素雰囲気中で溶融した場合は、ガラス中のPt含有量は4.1 ppmであり、大気雰囲気中で溶融した場合、ガラス中のPt含有量は5.1 ppmであり、いずれの場合についてもPt溶解量が多いことが判明した。

以上のように、He雰囲気中でガラスを溶融することによって、溶融ガラス中のPtの溶解量を低減することが可能となり、白金を含む環境下でガラスを溶融しても、ガラス物品中のPtの含有量を抑制し、均質なガラス物品とすることができる。

#### [実施例6]

Heが溶融ガラス中でどのように作用するかを調査するため、Heガス導入によって溶融ガラスから放出されるガス放出速度を調査した。

調査に使用したガラス組成を、表21に示す。予め溶融して組成を調べたガラスを1g、白金ポート中に保持して、気密構造の電気炉内に設置した。そして、キャリアガスとして窒素、Heを導入した環境下で加熱して、放出されるガスの放出速度の測定した。ここで、放出されるガスの放出速度は、四重極型質量分析計によって測定した。その結果を表22に示す。

表 21

試料No.	192	193
(質量%)		
SiO <sub>2</sub>	63.0	58.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0	14.1
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	9.8
CaO	—	5.2
SrO	9.1	5.9
BaO	8.9	2.4
ZnO	—	0.5
Na <sub>2</sub> O	7.6	—
K <sub>2</sub> O	7.7	—
ZrO <sub>2</sub>	1.5	0.2
SO <sub>3</sub>	0.2	—
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	1.0
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	1.0
SnO <sub>2</sub>	—	1.0

表 22

調査試料No.	測定ガス種	測定温度(°C)	ガス放出速度(μL/g·sec) at 0°C, 1 atm	
			N2キャリアガス	Heキャリアガス
192	SO <sub>2</sub>	1550	0.01	0.10
193	O <sub>2</sub>	1300	0.03	0.70
	O <sub>2</sub>	1400	0.04	0.70
	O <sub>2</sub>	1600	0.02	0.80

試料192、193は、異なる組成であって、異なる清澄剤を使用しているが、表22から明らかなように、Heガスをキャリアガスとして導入することによって、いずれの試料でも放出されるガスの放出速度は温度に関係なく、窒素を使用する場合と比較して約10倍近くになっている。このようなガス放出速度は、溶融ガラス中のガスの内部分圧に正比例しており、Heを導入することによって、溶融ガラスの内部分圧が大きくなっていることを間接的に把握することができた。

本発明に係るガラス組成物は、ガラス原料を溶融して製造され、多成分の酸化物を主成分とし、溶融ガラス中に所定量のヘリウム及び/又はネオンを含有するので、ガラス中に欠陥として残存する泡がほとんどなく、高い均質度を有する。従って、本発明によれば、多彩なガラス製品を利用する多様な産業の興隆をこれまで以上に推進することができる。

さらに、清澄剤成分を含有させることにより、ガラス溶融時の清澄を確実に行なうことができると共に、ガラス製品として熱処理などでリボイルし難い性能を与えることができる。従って、ガラス製品を使用する産業分野において、さらなる応用用途の開拓を促進することができる。

### 請求の範囲

1. ガラス原料を溶融して製造される、多成分の酸化物を主成分とするガラス組成物であって、ヘリウム及びネオンの中から選択される少なくとも一種の成分を0.01～2μL/g (0°C、1atm) 含有することを特徴とするガラス組成物。

2. 清澄剤成分を0.001～3質量%含有することを特徴とする請求の範囲1に記載のガラス組成物。

3. 清澄剤成分としてSO<sub>3</sub>、Cl、H<sub>2</sub>O、Sn、Sb、F、及びAsの中から選択される一種以上の成分を含有することを特徴とする請求の範囲1に記載のガラス組成物。

4. SbをSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として0.01～1.5質量%を含有することを特徴とする請求の範囲1に記載のガラス組成物。

5. SO<sub>3</sub>を0.001～1.0質量%含有することを特徴とする請求の範囲1に記載のガラス組成物。

6. Clを0.01～1.5質量%含有することを特徴とする請求の範囲1に記載のガラス組成物。

7. H<sub>2</sub>Oを0.01～0.2質量%含有することを特徴とする請求の範囲1に記載のガラス組成物。

8. SnをSnO<sub>2</sub>として質量百分率5ppm～2質量%を含有することを特徴とする請求の範囲1に記載のガラス組成物。

9. AsをAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として0.01～1.5質量%を含有することを特徴とする請求の範囲1に記載のガラス組成物。

10. SbをSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として0.01～1.5質量%含有し、かつ、SnをSnO<sub>2</sub>として質量百分率5ppm～2質量%含有することを特徴とする請求の範囲1に記載のガラス組成物。

11. SO<sub>3</sub>を0.001～1.0質量%含有し、かつ、Clを0.01～1.5質量%含有することを特徴とする請求の範囲1に記載のガラス組成物。

12. SbをSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として0.01～1.5質量%含有し、かつ、AsをAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として0.01～1.5質量%を含有することを特徴とする請求の範

図1に記載のガラス組成物。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/01185

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C03C3/085, 3/095, 3/11, 3/112, C03B5/225

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C03C3/062-3/253, C03B5/18-5/225

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

INTERGLAD

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3622296 A (CORNING GLASS WORKS), 23 November, 1971 (23.11.71), Claims; column 1, lines 18 to 21; 31 to 41; 56 to column 2, line 28; tables I, II & CA 838026 A	1-12
A	JP 10-324526 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 08 December, 1998 (08.12.98), Full text (Family: none)	2-12
A	JP 2001-328819 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 27 November, 2001 (27.11.01), Full text (Family: none)	2-12

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search 12 May, 2003 (12.05.03)	Date of mailing of the international search report 27 May, 2003 (27.05.03)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP03/01185

**C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5922097 A (PRAIRAY TECHNOLOGY, INC.), 13 July, 1999 (13.07.99), Full text & JP 11-79755 A Full text & EP 884287 A1 & KR 99-6739 A	2-12
A	JP 62-223028 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 01 October, 1987 (01.10.87), Claim 2 (Family: none)	1

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int.Cl. C03C 3/085, 3/095, 3/11, 3/112, C03B5/225

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int.Cl. C03C 3/062-3/253, C03B5/18-5/225

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
INTERGLAD

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 3 6 2 2 2 9 6 A (CORNING GLASS WORKS) 1971.11.23, 特許請求の範囲、第1欄第18-21行、同第31-41行、第1 欄第56行-第2欄第28行、TABLE I, TABLE II & CA 8 3 8 0 2 6 A	1-12
A	JP 1 0 - 3 2 4 5 2 6 A (旭硝子株式会社) 1998.12.08, 全文 (ファミリーなし)	2-12
A	JP 2 0 0 1 - 3 2 8 8 1 9 A (日本電気硝子株式会社) 2001.11.27, 全文 (ファミリーなし)	2-12

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す  
もの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日  
以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行  
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する  
文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって  
出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論  
の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明  
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以  
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに  
よって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
12.05.03

国際調査報告の発送日  
27.05.03

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
深草 祐一

4 T 9537

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	US 5922097 A (PRAXAIR TECHNOLOGY, INC.) 1999.07.13, 全文 & JP 11-79755 A, 全文 & EP 884287 A1 & KR 99-6739 A	2-12
A	JP 62-223028 A (旭硝子株式会社) 1987.10.01, 特許請求の範囲第2項 (ファミリーなし)	1